

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-201040

(P2002-201040A)

(43)公開日 平成14年7月16日(2002.7.16)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 3 C	3/091	C 0 3 C	4 G 0 6 2
	3/093		
	3/11		
	3/118		

審査請求 未請求 請求項の数 6 O.L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願2001-96809(P2001-96809)
(22)出願日	平成13年3月29日(2001.3.29)
(31)優先権主張番号	特願2000-332198(P2000-332198)
(32)優先日	平成12年10月31日(2000.10.31)
(33)優先権主張国	日本 (JP)

(71)出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(72)発明者	竹居 祐輔 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭 硝子株式会社内
(72)発明者	河口 年安 神奈川県横浜市鶴見区末広町1丁目1番地 旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルミノホウケイ酸ガラス

(57)【要約】

【課題】泡の削減が可能なアルミノホウケイ酸ガラスの提供。

【解決手段】質量百分率表示で、SiO₂: 45~78%、Al₂O₃: 2~22%、B₂O₃: 4~15%、Li₂O: 0~2%、Na₂O: 0~10%、K₂O: 0~3%、MgO: 0~5%、CaO: 0~8%、SrO: 0~10%、BaO: 0~17%、ZnO: 0~10%、Fe₂O₃: 0~0.15%、SO₃: 0~0.015%、Cl: 0~1%、F: 0~0.5%、からなり、C₁+Fが0.05%以上であるアルミノホウケイ酸ガラス。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記成分基準の質量百分率表示で、本質的に、

S i O ₂	4 5~7 8 %、
A l ₂ O ₃	2~2 2 %、
B ₂ O ₃	4~1 5 %、
L i ₂ O	0~2 %、
N a ₂ O	0~1 0 %、
K ₂ O	0~3 %、
M gO	0~5 %、
C aO	0~8 %、
S rO	0~1 0 %、
B aO	0~1 7 %、
Z nO	0~1 0 %、
F e ₂ O ₃	0~0. 1 5 %、
S O ₃	0~0. 0 1 5 %、
C 1	0~1 %、
F	0~0. 5 %、

からなり、C 1 + Fが0. 0 5 %以上であるアルミノホウケイ酸ガラス。

【請求項2】A l₂O₃が2~2 0 %、C aOが0~6 %、S O₃が0. 0 0 1~0. 0 1 5 %、C 1が0. 0 5~0. 8 %、Fが0~0. 3 %、である請求項1に記載のアルミノホウケイ酸ガラス。

【請求項3】S i O₂が6 1 %以上、A l₂O₃が1 0 %以下である請求項1または2に記載のアルミノホウケイ酸ガラス。

【請求項4】B₂O₃が7 %以上である請求項1、2または3に記載のアルミノホウケイ酸ガラス。

【請求項5】L i₂O+N a₂O+K₂Oが1 %以上である請求項1、2、3または4に記載のアルミノホウケイ酸ガラス。

【請求項6】歪点が5 2 0 ~7 0 0 ℃である請求項1~5のいずれかに記載のアルミノホウケイ酸ガラス。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、アンプル、液晶ディスプレイ用基板、フォトマスク用基板、磁気ディスク用基板等に好適なアルミノホウケイ酸ガラスに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】化学的耐久性および耐熱性に優れるアルミノホウケイ酸ガラスは、アンプル、液晶ディスプレイ用基板等の基板、等に広く用いられており、ガラス溶融窯による生産が行われている。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】従来、アルミノホウケイ酸ガラスには、その脱泡のためにC 1、A s₂O₃およびS b₂O₃のいずれか1種が添加されている。しかし、近年、アルミノホウケイ酸ガラス中に残存する泡の一層の削減が求められている。本発明は、泡の削減が可能な

2

アルミノホウケイ酸ガラスの提供を目的とする。

【0 0 0 4】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記成分基準の質量百分率表示で、本質的に、

S i O ₂	4 5~7 8 %、
A l ₂ O ₃	2~2 2 %、
B ₂ O ₃	4~1 5 %、
L i ₂ O	0~2 %、
N a ₂ O	0~1 0 %、
10 K ₂ O	0~3 %、
M gO	0~5 %、
C aO	0~8 %、
S rO	0~1 0 %、
B aO	0~1 7 %、
Z nO	0~1 0 %、
F e ₂ O ₃	0~0. 1 5 %、
S O ₃	0~0. 0 1 5 %、
C 1	0~1 %、
F	0~0. 5 %、

からなり、C 1 + Fが0. 0 5 %以上であるアルミノホウケイ酸ガラスを提供する。

【0 0 0 5】

【発明の実施の形態】本発明のアルミノホウケイ酸ガラス(以下本発明のガラスという。)の歪点は5 2 0 ~7 0 0 ℃であることが好ましい。5 2 0 ℃未満では耐熱性が低すぎるおそれがある。7 0 0 ℃超では成形が困難になるおそれがある。より好ましくは6 6 0 ℃以下、さらに好ましくは5 7 0 ℃以下、特に好ましくは5 6 0 ℃以下、最も好ましくは5 5 0 ℃以下である。

30 【0 0 0 6】本発明のガラスは、下記成分基準の質量百分率表示で、本質的に、

S i O ₂	4 5~7 8 %、
A l ₂ O ₃	2~2 0 %、
B ₂ O ₃	4~1 5 %、
L i ₂ O	0~2 %、
N a ₂ O	0~1 0 %、
K ₂ O	0~3 %、
M gO	0~5 %、
C aO	0~6 %、
40 S rO	0~1 0 %、
B aO	0~1 7 %、
Z nO	0~1 0 %、
F e ₂ O ₃	0~0. 1 5 %、
S O ₃	0. 0 0 1~0. 0 1 5 %、
C 1	0. 0 5~0. 8 %、
F	0~0. 3 %、

からなることが好ましい。

50 【0 0 0 7】次に、本発明のガラスの組成について、質量百分率表示を用いて説明する。S i O₂はネットワークフォーマであり、必須である。7 8 %超ではガラスの

溶解性が低下する、または失透しやすくなる。好ましくは7.6%以下である。4.5%未満では耐酸性または耐アルカリ性が低下する。好ましくは4.8%以上、より好ましくは6.1%以上である。

【0008】 Al_2O_3 は、ガラスの分相を抑制する、または歪点を高くる成分であり、必須である。2.2%超では失透しやすくなる、または耐酸性が低下する。好ましくは2.0%以下、より好ましくは1.9%以下である。2%未満ではガラスが分相しやすくなる、または歪点が低下する。好ましくは3%以上である。 SiO_2 の含有量が6.1%以上の場合、 Al_2O_3 の含有量は1.0%以下であることが好ましい。

【0009】 B_2O_3 は、化学的耐久性を高くする、ガラスの溶解性を高くる、またはガラスを失透しにくくする成分であり、必須である。1.5%超では歪点が低下する、耐酸性が低下する、またはガラス溶融時の B_2O_3 の揮散に起因するガラスの不均質性が顕著になる。好ましくは1.3%以下である。4%未満では化学的耐久性が低下する、ガラスの溶解性が低下する、またはガラスが失透しやすくなる。好ましくは5%以上、より好ましくは7%以上である。

【0010】 Li_2O 、 Na_2O および K_2O はいずれも必須ではないが、膨張係数を大きくするためにそれぞれ、2%、1.0%、3%まで含有してもよい。これを超えて含有すると化学的耐久性または歪点が低下する。50~350°Cにおける平均線膨張係数 α を $50 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以上にしたい場合、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O の含有量の合計は1%以上であることが好ましい。

【0011】 MgO は必須ではないが、ガラスの溶解性を高くるために5%まで含有してもよい。5%超ではガラスが分相しやすくなる、またはガラスが失透しやすくなる。 CaO は必須ではないが、ガラスの溶解性を高くるために、またはガラスを失透しにくくするために8%まで含有してもよい。8%超ではかえって失透しやすくなる。好ましくは6%以下である。

【0012】 SrO は必須ではないが、ガラスの分相を抑制するために、またはガラスを失透しにくくするために1.0%まで含有してもよい。1.0%超ではかえって失透しやすくなる。 BaO は必須ではないが、ガラスの分相を抑制するために、またはガラスを失透しにくくするために1.7%まで含有してもよい。1.7%超ではかえって失透しやすくなる。 ZnO は必須ではないが、化学的耐久性を高くるために、1.0%まで含有してもよい。1.0%超ではかえって化学的耐久性、特に耐酸性が低下する。

【0013】 Fe_2O_3 は必須ではないが、ガラス溶融窯内の溶融ガラスの熱対流を制御するために、または脱泡促進のために0.15%まで含有してもよい。0.15%超では前記熱対流が抑制されかえって脱泡しにくくなる、または均質性が低下する。

【0014】 SO_3 は必須ではないが、脱泡またはガラス原料の溶解を促進するために0.015%まで含有してもよい。0.015%超では搅拌時に再沸する。好ましくは0.012%以下、より好ましくは0.01%以下である。脱泡またはガラス原料の溶解をより促進したい場合は SO_3 を0.001%以上含有することが好ましい。より好ましくは0.0012%以上である。 SO_3 含有は、通常、ボウ硝等の硫酸塩をガラス原料に添加することによって行われるが、その他に、たとえば重油燃焼窯においては重油のS含有不純物にも起因する。

【0015】 Cl および F は脱泡のための成分であり、少なくともいずれか一方を含有しなければならない。 Cl および F の含有量の合計 $\text{Cl} + \text{F}$ が0.05%未満では脱泡が不充分になる。また、 $\text{Cl} + \text{F}$ は1%以下であることが好ましい。

【0016】 Cl は、脱泡または前記再沸抑制のために1%まで含有してもよい。1%超ではかえって Cl に起因する再沸が起る。好ましくは0.8%以下、より好ましくは0.5%以下である。脱泡または前記 SO_3 に起因する再沸抑制をより促進したい場合は0.05%以上含有することが好ましい。より好ましくは0.1%以上である。

【0017】 F は、溶融ガラスの表面張力を低下させ、溶融ガラス表面に存在する泡を破れやすくする効果、または溶融ガラス中の微小な泡を削減する効果があり、0.5%まで含有してもよい。0.5%超では揮散が多くなってガラスの均質性が低下する。好ましくは0.3%以下である。

【0018】本発明のガラスにおいては、 Al_2O_3 が2~20%、 CaO が0~6%、 SO_3 が0.001~0.015%、 Cl が0.05~0.8%、 F が0~0.3%、であることが好ましい。

【0019】本発明のガラスは本質的に上記成分からなるが、その他の成分、たとえば TiO_2 、 ZrO_2 等を本発明の目的を損なわない範囲で含有してもよい。前記その他の成分の含有量の合計は1.0%以下であることが好ましい。より好ましくは5%以下である。

【0020】なお、本発明のガラスは As_2O_3 を含有しないことが好ましい。また、 Sb_2O_3 も含有しないことが好ましい。 As_2O_3 および Sb_2O_3 のいずれも含有しないことがより好ましい。なお、本明細書でいう「含有しない」とは「不純物レベルの含有」を包含する。すなわち、 As_2O_3 および Sb_2O_3 の場合についていえば、いずれについても0.05%またはそれ以下の含有が典型的な不純物レベルであって、本発明のガラスは As_2O_3 または Sb_2O_3 を含有するとしても不純物レベルであることが好ましい。

【0021】本発明のガラスは、アンプル、液晶ディスプレイ用基板等の基板、等に好適である。

【0022】本発明のガラスを製造する方法は特に限定

されず、各種製造方法を採用できる。たとえば、目標組成となるように通常使用される原料を調合し、これをガラス溶融窯中で1500～1700℃に加熱して溶融する。バブリングまたは攪拌などによって溶融ガラスの均質化を行う。

【0023】また、溶融ガラスの均質化の前工程または後工程として、公知の溶融ガラス減圧脱泡処理を行い、一層の泡削減を図ってもよい。攪拌を行う場合、その前工程として減圧脱泡処理を行うと再沸が抑制され、その結果、前記攪拌をより強く行える効果がある。ここで、減圧脱泡工程とは、大気圧下で溶融されたガラスを、大気圧未満の圧力下、典型的には大気圧よりも0.5気圧以上低い圧力下に保持する工程であって溶融ガラスの脱泡促進のために設けられるものである。

【0024】液晶ディスプレイ用基板等の基板として使用する場合は、周知のプレス法、ダウンドロー法、フロート法等の方法により所定の板厚に成形し、徐冷後、研削、研磨などの加工を行い、所定のサイズ、形状の基板とする。アンプルとして使用する場合は、周知のダンナーフ法等の方法によってガラス管に成形し、該ガラス管を加工してアンプルとする。

【0025】

【実施例】表1のSiO₂～Fの欄に質量百分率表示で示した組成となるように調合した原料を、ガラス溶融窯で溶解、攪拌後、フロート法で板状に成形後、冷却して切断して50cm×100cmのガラス板（厚さ：1mm）を得た。前記攪拌はガラス溶融窯とフロートバスの間に設けられた均質化槽内で行い、その回転速度は10回／分とした。前記ガラス板のα（単位：10⁻⁷/℃）、歪点（単位：℃）、徐冷点（単位：℃）を表1に示す。例1～4は実施例、例5は比較例である。

【0026】また、前記ガラス板に存在する大きさが20μm以上の泡の数を、暗室中で、ガラス板から50cm離れて設置された高輝度点光源（水銀ランプ）からガラス板に光を照射しながら数えた。また、前記ガラス板に存在する脈理の強さを調べた。ガラス1kgあたりの泡の数を表1の泡の欄に、脈理の強さを均質度の欄にそれぞれ示す。泡の数は0.1個/kg以下であることが好ましい。脈理の強さは、液晶ディスプレイ用基板として許容されるものを○、許容されないものを×とした。

【0027】

【表1】

例	1	2	3	4	5
SiO ₂	72.3	59.2	56	81	72
Al ₂ O ₃	4.7	17.7	11	2.4	5.1
B ₂ O ₃	9.2	8	5.9	12.4	9.1
Li ₂ O	0.10	0	0	0	0
Na ₂ O	6.1	0.01	0.05	3.3	6
K ₂ O	0.5	0	0	0.5	0.5
MgO	0.02	2.8	2.1	0.08	0.02
CaO	0.35	4.5	3	0.04	0.4
SrO	0	7.5	6.5	0	0
BaO	3.5	0.1	15.1	0	4
ZnO	2.7	0	0	0	2.5
Fe ₂ O ₃	0.06	0.07	0.05	0.10	0.06
TiO ₂	0.05	0.04	0.04	0.08	0.05
ZrO ₂	0.05	0.04	0.10	0	0.05
SO ₃	0.0025	0.004	0.01	0.008	0.005
Cl	0.34	0.16	0.43	0.10	0.01
F	0.09	0.06	0.09	0.08	0
α	51	88	49	82	52
歪点	530	660	635	520	535
徐冷点	570	715	690	565	575
泡	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	5
均質度	○	○	○	○	×

【0028】また、表2のSiO₂～Fの欄に質量百分率表示で示した組成となるように調合した原料を白金ルツボに入れ、電気炉内で溶解、攪拌後、溶融ガラスをカーボン板上に板状に流し出して冷却した。得られたガラスを切断・研磨して10cm×20cmのガラス板（厚さ：6mm）とした。前記攪拌は、白金製スターラーを用いて30分間行い、その回転速度は5回／分とした。前記ガラス板のα（単位：10⁻⁷/℃）、歪点（単位：℃）、徐冷点（単位：℃）を表2に示す。例6、7は実施例、例8は比較例である。

【0029】また、前記ガラス板に存在する大きさが20μm以上の泡の数を、暗室中で、ガラス板側面から高輝度点光源（水銀ランプ）からの光を照射しながら数えた。また、前記ガラス板に存在する脈理の強さを調べた。ガラス1gあたりの泡の数を表2の泡の欄に、脈理の強さを均質度の欄にそれぞれ示す。泡の数は0.02個/g以下であることが好ましい。脈理の強さは、液晶ディスプレイ用基板として許容されるものを○とした。

【0030】

【表2】

例	6	7	8
SiO ₂	72	63	57.2
Al ₂ O ₃	5.1	17	15.7
B ₂ O ₃	9.1	8	11.2
Li ₂ O	0	0	0
Na ₂ O	6	0	0.05
K ₂ O	0.5	0	0
MgO	0.02	1.5	1.3
CaO	0.4	6.5	3.5
SrO	0	3.5	4
BaO	4	0	5.8
ZnO	2.5	0	0
Fe ₂ O ₃	0.06	0.07	0.02
TiO ₂	0.05	0.04	0.04
ZrO ₃	0.05	0.06	0.08
SO ₃	0.001	0.002	0
Cl	0.005	0.15	1.5
F	0.12	0.25	0.1
α	52	33	40
歪点	532	680	640
徐冷点	573	730	690
泡	0.02 以下	0.02 以下	0.5
均質度	○	○	○

【0031】

【発明の効果】本発明のガラスは、泡が少なく、かつ均質性に優れたアルミノホウケイ酸ガラスであり、高品質のアンプル、液晶ディスプレイ基板、フォトマスク用基板、磁気ディスク用基板等が得られる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G062 AA01 BB05 CC01 CC04 DA05
DA06 DB03 DB04 DC03 DC04
DD01 DE01 DE02 DE03 DF01
EA01 EA02 EA03 EA10 EB01
EB02 EB03 EC01 EC02 EC03
ED01 ED02 ED03 EE01 EE02
EE03 EF01 EF02 EF03 EG01
EG02 EG03 EG04 FA01 FA10
FB01 FB02 FB03 FC01 FC02
FC03 FD01 FE01 FF01 FG01
FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01
GA10 GB01 GB02 GC01 GD01
GE01 GE02 HH01 HH03 HH05
HH07 HH09 HH11 HH12 HH13
HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03
JJ05 JJ06 JJ07 JJ10 KK01
KK03 KK05 KK07 KK10 MM27
MM40 NN40